

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-104780

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl. B01J 23/10  
 B01D 53/86  
 B01J 23/63  
 B01J 29/068  
 F23J 15/00

(21)Application number : 11-286643

(22)Date of filing : 07.10.1999

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

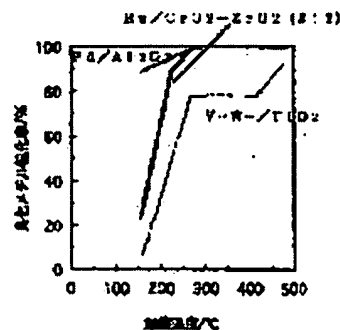
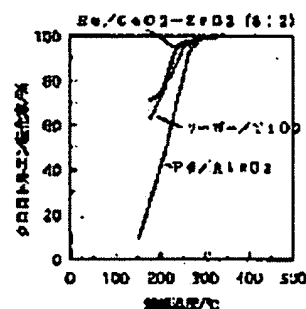
(72)Inventor : TERAJIMA TETSUO  
 FUJITA TATSUO  
 KAWASAKI YOSHITAKA  
 SUZUKI MOTOHIRO

(54) CATALYST FOR DECOMPOSING ORGANIC HALOGEN COMPOUND AND METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS CONTAINING ORGANIC HALOGEN COMPOUND

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for decomposing organic halogen compound which has high decomposition activity at a low temperature to various organic halogen compound and does not form by-products and is excellent in heat resistance and durability and a method for treating exhaust gas containing organic halogen compound.

SOLUTION: An catalyst for decomposing organic halogen compound containing at least cesium oxide and zirconium oxide is provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-104780  
(P2001-104780A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 23/10	Z A B	B 0 1 J 23/10	Z A B A 3 K 0 7 0
B 0 1 D 53/86		29/068	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/63		B 0 1 D 53/36	C 4 G 0 6 9
29/068		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
F 2 3 J 15/00		F 2 3 J 15/00	H
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-286643

(22) 出願日 平成11年10月7日 (1999.10.7)

(71) 出願人 000003821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 寺島 徹生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 藤田 鶴夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097794

弁理士 松田 正道

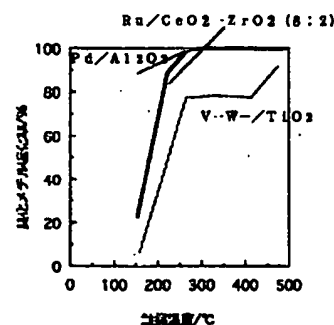
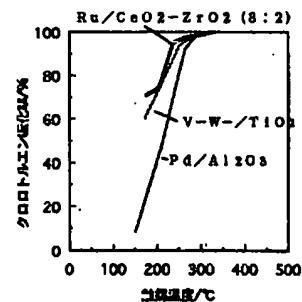
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ハロゲン化合物分解用触媒および有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法

(57) 【要約】

【課題】 各種有機ハロゲン化合物に対する低温分解活性が高く、副生成物が生成せず、耐熱性・耐久性に優れた有機ハロゲン分解触媒および有機ハロゲンを含む排ガスの処理方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする有機ハロゲン化合物分解用触媒。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする有機ハロゲン化合物分解用触媒。

【請求項2】 前記酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムは、触媒の主成分であることを特徴とする請求項1に記載の有機ハロゲン化合物分解用触媒。

【請求項3】 前記酸化セリウムおよび前記酸化ジルコニウムの組成比が、モル比で3:7~7:3の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の有機ハロゲン化合物分解用触媒。

【請求項4】 白金族系金属をさらに含むことを特徴とする請求項2または3に記載の有機ハロゲン化合物分解用触媒。

【請求項5】 前記白金族系金属として、少なくともRuまたはRhが含まれることを特徴とする請求項4に記載の有機ハロゲン化合物分解用触媒。

【請求項6】 ゼオライトをさらに含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物分解用触媒。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物分解用触媒を用いた有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法であって、有機ハロゲン化合物の分解を200℃~700℃の範囲で行うことを特徴とする有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項8】 前記有機ハロゲン化合物を含む反応ガスの流れ方向に対して、上流側に、少なくとも、Pt、Pd、Rhのうち少なくとも一つを含む燃焼用触媒を有する燃焼用触媒体を配設し、前記燃焼用触媒の下流側に、前記有機ハロゲン化合物分解用触媒を含む浄化用触媒体を配設して行うことを特徴とする請求項7に記載の有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項9】 前記燃焼用触媒が、触媒層最高温度で700℃以上となるように制御を行うことを特徴とする請求項8に記載の有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項10】 前記有機ハロゲン化合物分解用触媒は、多数の連通孔を有する基材に被覆形成され、浄化用触媒体を形成していることを特徴とする請求項7ないし9のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項11】 前記燃焼用触媒体は、多数の連通孔を有する基材に被覆形成され、燃焼用触媒体を形成し、前記燃焼用触媒体の有する連通孔は、前記浄化用触媒体の有する連通孔より大きいサイズであることを特徴とする請求項7ないし10のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機ハロゲン化合物を含む排ガスを、広い温度範囲で長時間に渡って分解することを目的とする、排ガス浄化装置に用いられる有機ハロゲン化合物分解用触媒および有機ハロゲン化合物を含む排ガスの分解方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】燃焼や乾留などによる廃棄物処理装置から発生する排ガス中には、微量のダイオキシン類やその他の毒性有機ハロゲン化合物が含まれることがあり、その除去が望まれていた。ハロゲン化ダイオキシン類の分解除去にはプラントなどの場合に脱硝触媒として実用化されているバナジウム-チタン酸化物系触媒などが有効であるとされ、それを用いた酸素存在下等における分解方法が一部実用化されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、産業・民生分野において、ハロゲン化ダイオキシン類以外にも、クロロホルムなどの揮発ハロゲン化有機化合物の人体や環境への影響が懸念されており、その除去が求められている。上記従来のようなバナジウム-チタン系触媒では、ハロゲン化ダイオキシン類の分解には有効であることが実証されているが、その他ハロゲン化アルキルなどの低分子量有機ハロゲン化合物の低温除去特性は十分なものではなかった。また、これらの低分子量の有機ハロゲン化合物が分解される温度まで(500℃程度)バナジウム系触媒を昇温した場合や、あるいは高濃度の可燃物が存在し、燃焼により局所的な昇温雰囲気中に曝された場合などに触媒材料の熱劣化が生じてしまい、耐熱性にも問題があった。そこで、空間速度を小さくするために、触媒体の体積を大きくとらなければならず、装置の巨大化をまねいていた。一方、低温における低分子量有機ハロゲンや臭気、一酸化炭素などの分解には、一般に脱臭触媒として用いられるPt、Pd等の白金族系金属をアルミナに担持させた触媒が有効であるが、有機ハロゲン化合物の濃度が高い場合、200℃~400℃程度の中途半端な温度域で、ベンゼン環などがポリハロゲン化を受ける副反応が生じる問題点があった。また、ハロゲンによって触媒金属が被毒を受け、次第に活性劣化することも知られている。したがって有機ハロゲン分解触媒および分解方法については、全ての有機ハロゲンに対する低温分解活性の向上や、副生成物の形成の抑制、および耐熱性・耐久性が課題となっていた。

【0004】本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、低温分解活性を向上させるとともに、副生成物の形成を抑制し、耐熱性・耐久性に優れた有機ハロゲン化合物分解用触媒および有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、第1の本発明（請求項1に対応）は、少なくとも酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする有機ハロゲン化合物分解用触媒である。

【0006】また、第2の本発明（請求項2に対応）は、前記酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムは、触媒の主成分であることを特徴とする上記本発明である。

【0007】また、第3の本発明（請求項3に対応）は、前記酸化セリウムおよび前記酸化ジルコニウムの組成比が、モル比で3：7～7：3の範囲であることを特徴とする上記本発明である。

【0008】また、第4の本発明（請求項4に対応）は、白金族系金属をさらに含むことを特徴とする上記本発明である。

【0009】また、第5の本発明（請求項5に対応）は、前記白金族系金属として、少なくともRuまたはRhが含まれることを特徴とする上記本発明である。

【0010】また、第6の本発明（請求項6に対応）は、ゼオライトをさらに含むことを特徴とする上記本発明である。

【0011】また、第7の本発明（請求項7に対応）は、本発明の有機ハロゲン化合物分解用触媒を用いた有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法であって、有機ハロゲン化合物の分解を200℃～700℃の範囲で行うことを特徴とする有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法である。

【0012】また、第8の本発明（請求項8に対応）は、前記有機ハロゲン化合物を含む反応ガスの流れ方向に対して、上流側に、少なくとも、Pt、Pd、Rhのうち少なくとも一つを含む燃焼用触媒を有する燃焼用触媒体を配設し、前記燃焼用触媒の下流側に、前記有機ハロゲン化合物分解用触媒を含む浄化用触媒体を配設して行うことを特徴とする上記本発明である。

【0013】また、第9の本発明（請求項9に対応）は、前記燃焼用触媒が、触媒層最高温度で700℃以上となるように制御を行うことを特徴とする上記本発明である。

【0014】また、第10の本発明（請求項10に対応）は、前記有機ハロゲン化合物分解用触媒は、多数の連通孔を有する基材に被覆形成され、浄化用触媒体を形成していることを特徴とする上記本発明である。

【0015】また、第11の本発明（請求項11に対応）は、前記燃焼用触媒は、多数の連通孔を有する基材に被覆形成され、燃焼用触媒体を形成し、前記燃焼用触媒体の有する連通孔は、前記浄化用触媒体の有する連通孔より大きいサイズであることを特徴とする上記本発明である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

【0017】酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )と酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )からなる混合酸化物は、CO等の酸化分解触媒として機能することが知られており、また酸素貯蔵効果を有することから、自動車排ガス浄化に用いられる白金族系金属を担持したアルミナ触媒などに、助触媒として添加されていることが知られているが、本発明は、これを触媒の主成分として、有機ハロゲン化合物に用いている。従来の排ガス浄化用の、 $\text{CeO}_2$ および $\text{ZrO}_2$ を助触媒として用いたアルミナ触媒を、そのまま有機ハロゲン化合物の分解に用いると、副生成物が形成されやすくなるのに対し、本発明は、 $\text{CeO}_2$ および $\text{ZrO}_2$ の混合酸化物を触媒の主成分とすることにより、有機ハロゲン化合物の分解に対して優れた低温活性を示し、比表面積の大きな $\text{Al}_2\text{O}_3$ に担持させた貴金属触媒を凌駕する活性を示すことを見いだした。また、本発明は貴金属などの活性成分を分散させる作用も有している。

【0018】図1に、本発明の実施の形態によるRu/ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 触媒( $\text{CeO}_2$ ： $\text{ZrO}_2$ =モル比2：8)、V-W/ $\text{TiO}_2$ 触媒、およびPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上のモノクロロトルエンと臭化メチルの分解率の温度依存性を示す。ただし、触媒による有機ハロゲン化合物の酸化分解特性は、有機ハロゲン化合物の構造に依存する。

【0019】モノクロロトルエンについての活性序列は、Ru/ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ =V-W/ $\text{TiO}_2$ >Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ であった。一方、臭化メチルについては、Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ >Ru/ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 触媒>V-W/ $\text{TiO}_2$ となり、特にV-W/ $\text{TiO}_2$ では十分な性能が得られなかった。

【0020】本発明の実施の形態によるRu/ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 触媒では、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 担体自体がベンゼン環など不飽和結合を有する有機化合物の分解に効果的であるのに対し、Ruなどの触媒活性金属を添加することにより、さらに臭化メチルの分解に非常に効果的になっている。また、 $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の組成比は3：7～7：3程度の場合に最も活性が高い。

【0021】有機ハロゲン化合物の分解によって生成したハロゲン化水素は、排ガスとして系外に排出される他に、ある程度の温度までは一部触媒に吸着、あるいは塩を形成することによって滞留し、触媒種によっては、ベンゼン環や不飽和結合にハロゲンが付加し、有機ハロゲン化合物を形成しやすくなる。Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた場合に臭化メチルとトルエン共存下で酸化分解試験を行うと、プロモベンゼンやプロモトルエンなどの副生成物が観察された。

【0022】一方、本発明の実施の形態によるRu/ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 触媒、またはV-W/ $\text{TiO}_2$ 触媒の場合には、これらの化合物の生成が極めて少なく、200℃以上であれば形成が認められなくなる。 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$

に担持される触媒活性金属としては、RuとRhの場合に最もブロモベンゼンやプロモトルエンなどの副生成物が少なかった。本発明の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒は活性と、副生成物抑制の観点から、有機ハロゲン化合物の酸化分解反応に有効である。

【0023】また、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒と、有機化合物の吸着・濃縮効果を有するゼオライトを共存させることにより、効果的に触媒分解特性を向上させることが可能となるとともに、装置定常作動時以外の場合に放出される微量の揮発性有機化合物を吸着し、装置作動時に燃焼除去することができる。排ガス中には水分が含まれるため、有機成分を吸着するためには、シリカアルミナ比が比較的高く、疎水性的性質を示すゼオライトのほうが好ましい。

【0024】廃棄物処理装置によっては、%オーダーの高濃度の可燃ガスが混在する。この場合について、図2に示すように、触媒燃焼による前処理と本発明の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による浄化作用を併用することで、濃度の変動しやすい非定常な反応ガスに対しても極めて効果的な浄化特性が得られる。可燃物の量は変動することが多いため、火災では燃焼が不安定になるが、触媒燃焼を用いることにより燃焼が安定化する。700℃～900℃程度の中温における燃焼用触媒にはPt、PdまたはRh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系触媒が耐熱性や反応速度の点から有利である。これらの触媒層は、ハニカムなどの多数の連通孔を有する基材に被覆形成することにより、圧力損失を緩和した状態で均一に燃焼させることができる。

【0025】図2において、浄化部入口1から導入された有機ハロゲン化合物を含む可燃ガス成分の流れは、燃焼用触媒2を経由し、本発明の有機ハロゲン化合物分解用触媒である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒を活性成分として含む浄化用触媒3を経て、浄化部出口4より排出される。前記浄化部出口4から排出される排ガスは、5の凝縮部を経て温度を下げた後に、ハロゲン化水素などを吸着する無機化合物吸着槽6を経て排出される。なお、飛灰が多い排ガスを処理する場合には、必要に応じて浄化部入口1にバグフィルターやメッシュなどの飛灰除去部を設けても良い。

【0026】上記の動作において、触媒温度が700℃以上に昇温されていれば、有機ハロゲン化合物のほとんどは、燃焼用触媒2で浄化させることができる。本発明の実施の形態では、燃焼用触媒2の温度を熱電対7でモニターし、加熱が必要な場合、燃焼用触媒2の後方に配設したヒータ8で加熱するか、あるいは過昇温が生じる場合は、浄化部入口1に設けられた流量制御弁9で導入される可燃ガス成分の量を減少させるようになっている。

【0027】燃焼用触媒2の昇温、降温に伴う中途半端な温度域では、前述のようにハロゲン化された副生成物が形成される場合があるが、低温活性に優れ、副生成

物を形成しない上記 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒主成分とする浄化用触媒3を後段に配設することで、排ガス浄化がより効果的に行われることになる。このとき、後段に設けられる浄化用触媒3の温度は200℃～700℃の範囲となるように熱電対10でモニターし、ヒータ11で加熱するか、過昇温の恐れがある場合は、浄化部入口1に設けられた流量制御弁9で導入される可燃ガス成分の量を減少させるようになっている。圧力損失低減、流速分布の均一化のために、ハニカム状基材に被覆形成、あるいはそれ自体で押し出し成形されていることが好ましい。さらに排ガス成分と空気の混合や、流れやガス組成の均一化を促進するために $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の連通孔のサイズが小さいことが好ましい。

【0028】 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒は、600℃程度の温度まではV/TiO<sub>2</sub>系触媒に比べて耐熱性に優れており、ハロゲンによる被毒も少ない特徴を有する。反応も十分に速く進行するため、触媒体を小さくすることが可能で、燃焼用触媒と併せて、コンパクトな排ガス処理装置の提供が可能となる。なお、温度の上限を700℃としたのは、これより高くなると $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒において、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の焼結が進行し、比表面積が顕著に低下し、触媒の活性点が減少することにより特性が劣化するためである。

【0029】

【実施例】(実施例1)市販の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末(BET表面積115m<sup>2</sup>/g、Ce:Zrモル比=1:1)100gに対し、硝酸ルテニウム水溶液をRu換算で1gを加え、乾燥後、500℃で焼成して、Ru約1wt%/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (1:1)を得た。得られた触媒粉末を500～1000μm□の触媒ベレットに成形した。

(実施例2)市販の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末(BET表面積80m<sup>2</sup>/g、Ce:Zrモル比=8:2)100gに対し、硝酸ルテニウム水溶液をRu換算で1gを加え、乾燥後、500℃で焼成して、Ru約1wt%/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (8:2)を得た。得られた触媒粉末を500～1000μm□の触媒ベレットに成形した。

(実施例3)市販の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末(BET表面積80m<sup>2</sup>/g、Ce:Zrモル比=8:2)100gに対し、硝酸パラジウム水溶液をPd換算で1gを加え、乾燥後、500℃で焼成して、Pd約1wt%/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (8:2)を得た。得られた触媒粉末を500～1000μm□の触媒ベレットに成形した。

(比較例1)市販の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(BET表面積130m<sup>2</sup>/g)100gに対し、硝酸パラジウム水溶液をPd換算で1gを加え、乾燥後、500℃で焼成して、Pd約1wt%/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を得た。得られた触媒粉末を500～1000μm□の触媒ベレットに成形した。

(比較例2)市販の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(BET表面積130m<sup>2</sup>/g)100gに対し、硝酸ルテニウム水溶液をRu

u換算で1gを加え、乾燥後、500℃で焼成して、Ru約1wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得た。得られた触媒粉末を500～1000μm□の触媒ペレットに成形した。

(比較例3)市販のTiO<sub>2</sub>粉末(BET表面積90m<sup>2</sup>/g)100gに対し、バナジン酸アンモニウムおよびタングステン酸アンモニウムの水溶液をそれぞれV、W換算で5g、10g加え、乾燥後、300℃で焼成して、V約5wt%、W約10wt%/TiO<sub>2</sub>を得た。得られた触媒粉末を500～1000μm□の触媒ペレットに成形した。

【0030】次に、図4に示す流通式反応装置を用いて

活性試験を行った。触媒ペレット1gに対して500ppmの各種有機ハロゲン化合物を含む空気を150cm<sup>3</sup>/minで供給した。触媒層前後のガス組成をGCによってモニターし、触媒温度に対する各種有機ハロゲン化合物の分解率と副生成物の生成比率を求めた。

【0031】オルトクロロトルエン500ppmを含む空気を流通させた場合のオルトクロロトルエンの転化率(分解率)を表1に示す。

【0032】

【表1】

	250℃における転化率(%)
実施例1	98.5
実施例2	97.5
実施例3	98.
比較例1	93
比較例2	90
比較例3	96

表1より、250℃もあればオルトクロロトルエンは9割以上分解されるが、実施例2、3および比較例1、2の比較から明らかなように、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>担体を用いたほうが高い活性を示した。

【0033】次に臭化メチル500ppmを含む空気を流通させた場合の臭化メチルの転化率を表2に示す。

【0034】

【表2】

	250℃における転化率(%)
実施例1	99.9
実施例2	99.9
実施例3	99.5
比較例1	99.7
比較例2	99.7
比較例3	80.0

白金族系金属が担持されている実施例1～3および比較例1、2では250℃もあれば99%以上の分解活性が得られたのに対し、V系触媒を用いている比較例3では、80%程度と低活性であった。比較例3では、300℃以上に昇温すると熱劣化が観察され、500℃焼成後は、250℃で20%程度の転化率にまで低下した。

【0035】次に、臭素化などの副反応や活性阻害を調

べるために、臭化メチルとトルエンをそれぞれ500ppmを含む空気を流通させた場合のそれぞれの転化率を表3に示す。また、臭素付加副生成物の最大生成比とそれを示した温度を表4に示す。

【0036】

【表3】

	250℃における 臭化メチルの転化率(%)	250℃における トルエンの転化率(%)
実施例1	99.5	99.9
実施例2	92.0	99.9
実施例3	92.0	99.0
比較例1	84.0	36.0
比較例2	92.0	78.0
比較例3	0	87.0

【0037】

【表4】

	プロモベンゼン (%)	プロモトルエン (%)	ジプロモベンゼン (%)
実施例 1	N.D.	0.1(150℃)	N.D.
実施例 2	N.D.	0.1(150℃)	N.D.
実施例 3	0.4(200℃)	1.0(200℃)	0.1(300℃)
比較例 1	2.5(300℃)	8.0(250℃)	1.3(300℃)
比較例 2	0.1(200℃)	12.3(250℃)	0.01(250℃)
比較例 3	N.D.	0.4(200℃)	N.D.

トルエンのみ含まれている場合、比較例 1 では 150℃ 程度ではほぼ 100% の分解率となるが、表 3 から明らかな通り、臭化メチルが共存することによりトルエンの分解反応が抑制され、250℃ でも 36% 程度の転化率にまで低下した。比較例 3 ではトルエンの分解率は比較的高いものの、臭化メチルの転化率が低く、250℃ では分解されなかった。

【0038】一方、実施例 1～3 では、両者の転化率は 90% 以上の値を示し、特にモル比で  $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 1 : 1$  の場合は、99% 以上の値を示した。以上から、本発明実施例 1～3 に用いた  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  系触媒は、臭化アルキル、およびクロロトルエンに対し、比較的共存物質による被毒が少なく、十分に高い活性を示すことが明らかになった。

【0039】他方、副生成物についての結果を示した表 4 によると、実施例 1、2 および比較例 3 ではプロモベンゼンやプロモトルエンなどのトルエン、あるいはトルエンの分解生成物であるベンゼンへの臭素化物が極めて微量であることが示される。極大を示す温度も比較例 1、2 などに比べると低く、200℃ 以上あれば、副生成物の形成は認められなかった。比較例 2 の  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合は多量にプロモトルエンが形成されていることから、 $\text{Ru}$  は、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  担体と共存することで副生成物の形成なしに高い活性を示すことが明らかになった。なお、 $\text{Rh}$  を  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  に担持した場合にも同様の効果が認められた。 $\text{Pd}$  を  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  に担持した実施例 3 では、実施例 1、2 と比較すると劣っているものの、比較例 1 に比べると副生成物の形成が大幅に抑制され、分解活性も改善された。

【0040】図 3 は、 $\text{CeO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  の組成比を変化させて、 $\text{Ru}$  を約 2wt% 担持させた触媒について、250℃ におけるトルエンおよび臭化メチルの転化率を示している。これから分かるように、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2$  比がモル比で 3 : 7～7 : 3 の範囲の場合に特に活性が高かった。この理由は明らかではないが、 $\text{CeO}_2$  単独の場合は担体の比表面積が小さく、 $\text{ZrO}_2$  単独の場合は担持金属の分散性や酸素供給効果が不足するためと考えられる。

【0041】なお、本実施例では、 $\text{Ru}$  を約 2wt% としたが、触媒中の  $\text{Ru}$  や  $\text{Rh}$  の含有率はこの限りでなく、十分な性能を発揮するためには、0.5～20wt% 程度が好ましい。

【0042】また、実施例 2、および比較例 1 を用いて耐久試験を行った結果を図 4 に示す。比較例 1 では短時間のうちに活性低下が見られたのに対し、実施例 2 では長時間しても性能低下が生じにくいことが判明し、本発明の  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  系触媒は、耐久的にも優れていることが明らかになった。

【0043】

【発明の効果】以上説明したところから明らかなように、本発明によれば、有機ハロゲン化合物に対する低温分解活性が高く、副生成物の形成がなく、耐久性に優れた有機ハロゲン分解触媒と、有機ハロゲン化合物を含む排ガスの処理方法の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の触媒による有機ハロゲン化合物の分解率の温度依存性を示す図

【図 2】本発明実施の形態の概略図

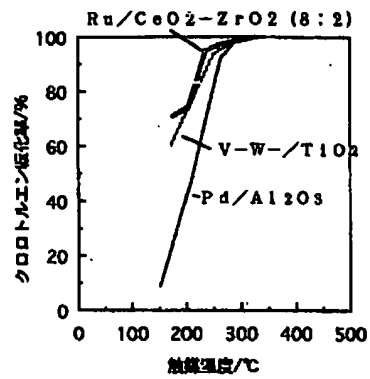
【図 3】本発明の  $\text{Ru}$  担持触媒による臭化メチルおよびトルエン分解率の  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  の組成比依存性を示す図

【図 4】本発明の実施例 2 および比較例 3 に用いた触媒の臭化メチルおよびトルエン分解活性の経時変化を示す図

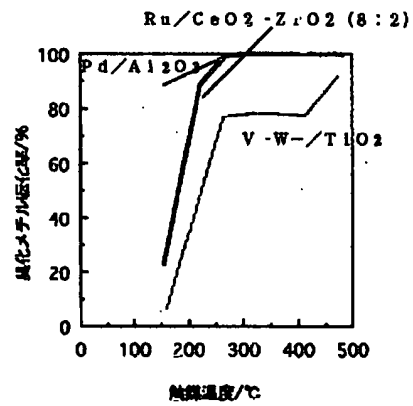
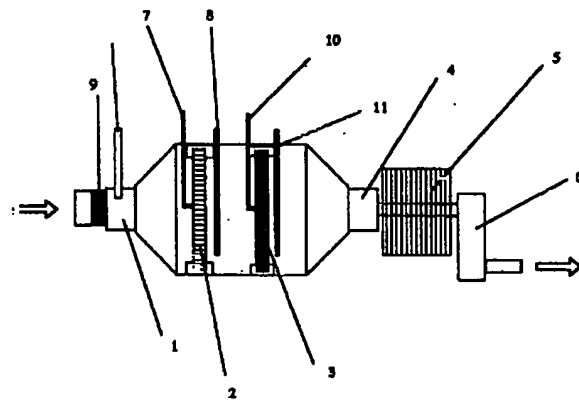
【符号の説明】

- 1 浄化部入口
- 2 燃焼用触媒体
- 3 浄化用触媒体
- 4 浄化部出口
- 5 凝縮部
- 6 無機化合物吸着槽
- 7 温度センサ
- 8 ヒータ
- 9 流量制御弁
- 10 温度センサ
- 11 ヒータ

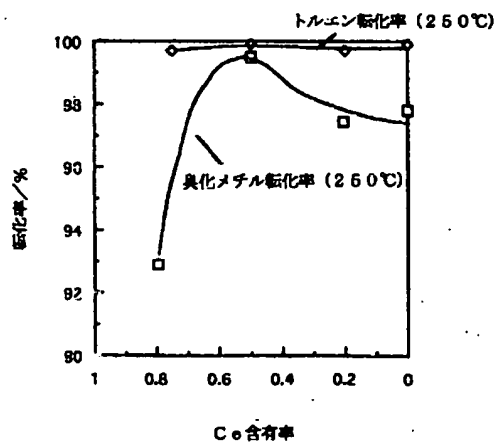
【図1】



【図2】

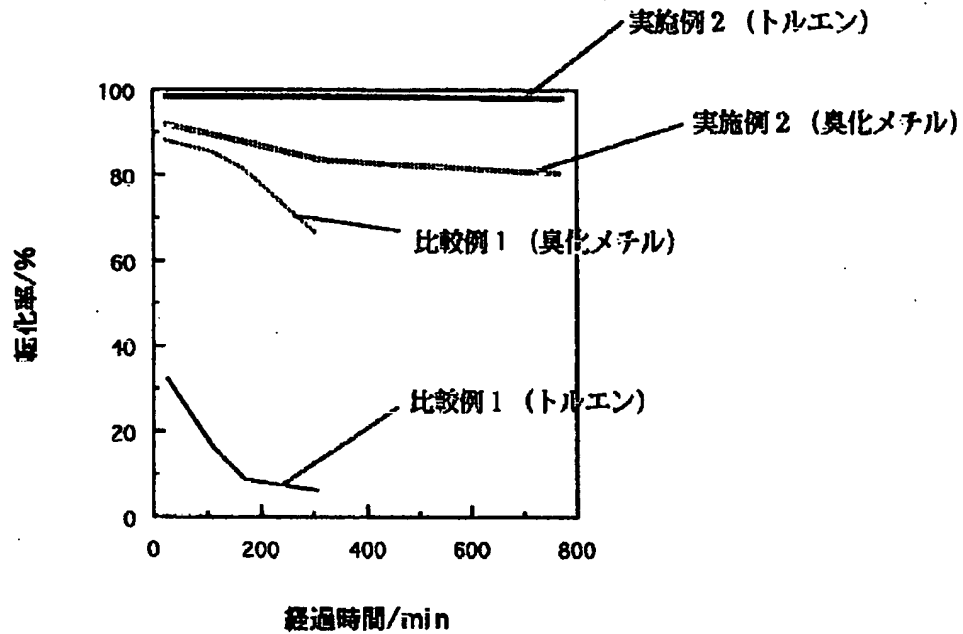


【図3】





【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 良隆  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 鈴木 基啓  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 3K070 DA05 DA06 DA09 DA26 DA58  
DA59 DA60 DA83  
4D048 AA11 AB03 BA08X BA08Y  
BA11X BA11Y BA19X BA19Y  
BA30X BA30Y BA32X BA32Y  
BA33X BA33Y BA42X BA42Y  
BB12  
4G069 AA03 BA05A BA05B BA07A  
BA07B BC43A BC43B BC70A  
BC70B BC71A BC71B BC75A  
BC75B BD02A BD02B CA03  
CA10 CA19